

# 秋茄 ( *Kandelia candel* (L)) 根系分泌低分子量有机酸及其对重金属生物有效性的影响

卢豪良, 严重玲\*

(厦门大学生命科学学院, 福建厦门 361005)

**摘要:**应用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 与高效液相色谱 (HPLC) 分别对福建漳江口红树林湿地不同土壤结构 (砂质与泥质) 根际与非根际沉积物中重金属 (Cu, Pb, Cd, Zn) 含量, 以及生长于砂质与泥质滩涂上的红树植物秋茄 (*Kandelia candel* (L) Druce) 幼苗根系分泌物中的低分子量有机酸进行测定。在室内模拟秋茄根系分泌的低分子量有机酸, 作为重金属提取剂提取沉积物中可溶解态与碳酸盐结合态重金属, 并与欧盟标准物质局 (BCR) 连续提取法相比较, 探讨红树根系分泌的低分子量有机酸对红树林沉积物重金属生物有效性的影响。研究结果表明: 漳江口红树林泥质沉积物中重金属含量大于砂质沉积物, 根际沉积物大于非根际沉积物。两样地沉积物中重金属的赋存形态主要以铁锰氧化物结合态为主, 根际沉积物中可交换态与碳酸盐结合态重金属含量均大于非根际沉积物。秋茄根系分泌低分子量有机酸为甲酸、丁酸、苹果酸、柠檬酸、乳酸。不同土壤结构对秋茄根系分泌的苹果酸、柠檬酸、乳酸有显著影响 ( $P < 0.05$ )。以低分子量有机酸作为提取剂对沉积物中可溶解态与碳酸盐结合态重金属的提取率表现为: 柠檬酸 > 混合酸 > 苹果酸 > 乳酸 > 乙酸, 低分子量有机酸对红树林沉积物重金属的生物有效性有促进作用。

**关键词:**秋茄; 低分子量有机酸; 重金属; 生物有效性

**文章编号:** 1000-0933 (2007) 10-4173-09 **中图分类号:** Q142, Q948, S718 **文献标识码:** A

## Exudation of low-molecular-weight-organic acids by *Kandelia candel* (L) Druce roots and implication on heavy metal bioavailability in mangrove sediments

LU Hao-Liang, YAN Chong-Ling\*

School of Life Sciences, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China

Acta Ecologica Sinica, 2007, 27 (10): 4173 ~ 4181.

**Abstract:** Low molecular weight organic acids (LMWOAs) such as malate, citrate and oxalate, have been proposed to be involved in many processes operating in the rhizosphere, including nutrient acquisition and metal detoxification, alleviation of anaerobic stress in roots, mineral weathering and pathogen attraction. Therefore the aims of this study was to investigate the Cu, Pb, Zn and Cd concentrations in mangrove sediment and to identify a variety of LMWOAs exuded by *Kandelia candel* (L) Druce at two sites with different sediment texture (sandy and muddy) in Zhangjiang estuary mangrove swamp to examine whether specific differences in sediment texture influenced plant exudation. The identified organic acids were consequently used as extractants of metals from sediments and the results were compared with sequential extraction of Community Bureau of Reference (BCR) in parallel. The results showed that muddy sediment accumulated more heavy

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目 (30530150, 30470301, 40673064)

**收稿日期:** 2006-09-16; **修订日期:** 2007-05-19

**作者简介:**卢豪良 (1978 ~), 男, 福建寿宁人, 博士生, 主要从事污染生态学研究. E-mail: luh1@xmu.edu.cn

**\*通讯作者** Corresponding author E-mail: yc1@xmu.edu.cn

**Foundation item:** The project was financially supported by National Natural Science Foundation of China (No. 30530150; 30470301, 40673064)

**Received date:** 2006-09-16; **Accepted date:** 2007-05-19

**Biography:** LU Hao-Liang, Ph. D. candidate, mainly engaged in pollution ecology. E-mail: luh1@xmu.edu.cn

<http://www.ecologica.cn>

metal than sandy sediment. And heavy metal concentrations in rhizosediment (sediments in contact with the plant roots and rhizomes) were higher than those in sediment. A predominant portion (36% -71%) of Cu, Zn, Pb and Cd was strongly associated with Fe/Mn (hydr) oxides fractions at both sites. Except for Pb (4% -5%), a important part of Cu (16% -21%), Zn (15% -19%), and Cd (16% -20%) were associated with exchangeable and carbonate-bound fractions. Copper Cd and Zn would use to be the main potential risk in mangrove sediments. Formic, butyric, malic, citric and lactic acids were found and quantified in the root exudates, with the last two acids being predominant. Total amount of LMWOAs at the sandy site was higher than that at the muddy site. Furthermore, different sediment texture significant influenced the amounts of malic, citric and lactic acids ( $P < 0.05$ ). The percentage of exchangeable and carbonate-bound fraction heavy metal extracted by LMWOAs following the pattern: Citric acid > Mixture acids > Malic acids > Lactic acids > Acetic acids. This indicate that LMWOAs released by *K. candel* acts as complexing agents to the heavy metals and therefore organic exudates should be accounted for when dealing with mangrove swamp sediment quality.

**Key Words:** *Kandelia candel*; low molecular weight organic acids; heavy metal; bioavailability

城市化和工业化加剧了重金属的陆海迁移,导致其对沿海生态环境尤其是处于海陆交错带的红树林生态系统的污染。红树林是热带亚热带海湾河口潮间带的木本植物群落,对维护河口区的生态平衡起着重要的作用<sup>[1]</sup>。红树林沉积物的厌氧、高硫含量、低还原电位等特征使得沉积物具有特殊的理化性质,成为海岸带重金属的源与汇<sup>[2]</sup>。重金属由于具有持久性的毒性、生物累积等特征,已引起了人们广泛的关注,并在红树林湿地开展了大量的研究<sup>[3~6]</sup>。植物对重金属离子的吸收受许多土壤环境因子如 pH、Eh 等的影响,但重金属进入植物的关键区域则在根-土的交界面,即根际 (Rhizosphere)。在该区域,植物根系分泌物通过改变根际的酸度、螯合、络合等作用直接影响根际的理化性质,并影响根际微生物的活性,间接地影响金属离子在根际的溶解和吸收。在根系分泌物中,由于低分子量有机酸 (low molecular weight organic acids, LMWOAs) 对金属离子的螯合/配位效应,导致其对矿质营养元素的迁移影响起着至关重要的作用<sup>[7]</sup>。国内外对不同植物根系分泌的有机酸与土壤中重金属的相互作用开展了大量的研究,众多研究结论认为根系分泌的有机酸主要是通过影响重金属离子在根-土界面上的吸附、解吸、配位、解离等反应来影响金属离子在根-土界面上的化学行为<sup>[7~9]</sup>。然而不同类型的土壤由于土壤的理化和生物学性质相差很大,其根系分泌物种类和数量也有差别,对重金属离子的吸附、解吸行为产生的影响也不同。根-土界面诸多物理生物化学等因素的相互制约,如 pH 值变化、氧化还原电位改变、微生物活动及其群落结构的影响,土壤酶活性的变化等对重金属在根-土界面的生态化学过程产生重要的影响<sup>[10]</sup>。目前根系分泌物的收集主要集中在室内运用砂培和水培条件下获取,根系分泌物对重金属形态的影响主要采用根垫法和根箱法进行研究,这些与野外原位条件下有很大的区别<sup>[11,12]</sup>。而研究原位根-土界面重金属的生态化学行为对探索重金属离子在土壤-植物系统中的迁移转化至关重要,同时是污染土壤修复的关键。Krishnamurti 等的研究证明了低分子量有机酸能影响不同土壤根际 Cd 的释放,并与 Cd 形成络合物,改变了 Cd 在土壤中的溶解度<sup>[13]</sup>。而另一些研究也表明根系分泌的有机酸对多种重金属污染土壤中的重金属的植物提取 (phytoextraction) 有显著的影响<sup>[14]</sup>。虽然国内外对红树林沉积物重金属含量已有大量报道,但对于红树林湿地沉积物中重金属在根-土界面的形态分布,红树植物根系分泌低分子量有机酸,以及这些低分子量有机酸对沉积物中重金属生物有效性的生态作用方面的研究仍鲜见报道。本文通过研究红树林沉积物中根际与非根际重金属形态变化,测定红树植物秋茄 (*Kandelia candel* (L.) Druce) 的根系分泌物,探讨不同机械组成沉积物对其根系分泌低分子量有机酸的影响,并模拟秋茄根系分泌低分子量有机酸,作为重金属提取剂,研究其对红树林湿地沉积物重金属生物有效性的影响,旨在为红树林的保护和海岸湿地沉积物的治理提供基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 红树林沉积物采集与红树根系分泌物获取

福建漳江口红树林湿地自然保护区位于福建省云霄县漳江口,地处东经 117°24'07"~117°30'00",北纬 23°53'45"~23°56'00",海拔 -6~8 m,全区总面积 2360 hm<sup>2</sup>。属亚热带海洋性季风气候。2005年 8月在福建漳江口红树林湿地保护区秋茄群落采集红树林幼苗与沉积物,具体的,在退潮时沿河口方向依次在砂质滩涂(样地<sub>1</sub>)与泥质滩涂(样地<sub>2</sub>)随机采集 0~20 cm 沉积物(每个样点 5个重复)和挖取外形相似,叶子数目一致(2对叶),基茎大小(0.40 cm ±0.02 cm)、茎节高度相似(19.3 cm ±3.2 cm),成熟度接近,且无病虫害的秋茄幼苗(每个样点采集 5株,平均鲜重为(21.4 g ±3.6 g),并采集沉积物。根际沉积物的采集参照森林根际土壤的取样与红树林根际沉积物的取样方法<sup>[15,16]</sup>,在挖取红树幼苗时先抖落沉积物,用塑料刀刮取紧贴根面的大约 5 mm的沉积物,装入用 5%硝酸清洗过的塑料密封袋中,作为根际沉积物,其余的为非根际沉积物。将挖取的秋茄幼苗先放入装满去离子水的小桶(40 cm ×40 cm, Ø ×H)轻轻涤荡使沉积物脱离,然后用装去离子水洗瓶小心冲洗干净根部沉积物后置于 250 ml烧杯中,加入 200 ml去离子水,自然光照下放置 2 h,收集根系分泌物<sup>[17]</sup>。

### 1.2 沉积物理化性质测定与低分子量有机酸测定

沉积物的 pH值,土壤质地,有机质等土壤理化性质参照《农业土壤化学分析方法》测定<sup>[18]</sup>,沉积物经微波消解后用 ICPMS分析重金属元素含量<sup>[19]</sup>。根系分泌物低分子量有机酸用高效液相色谱测定<sup>[20]</sup>,标准样品为:甲酸,乙酸,丙二酸,丁酸,L-苹果酸,柠檬酸,乳酸,反丁烯二酸,顺丁烯二酸,酒石酸。色谱条件为:色谱柱为 C<sub>18</sub>反相柱,柱温 25 ±2 °C;流动相 93%的 25 mmol/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH 2.5) + 7%甲醇混合液;流速 1 ml/min;进样量 50 µl。低分子量有机酸对沉积物重金属的生物有效性影响测定,采用模拟秋茄根系分泌低分子量有机酸作为沉积物可交换态重金属提取剂,即 0.5 g沉积物分别加入 20 ml 0.11 mol/L的甲酸,苹果酸,柠檬酸,以及 3种酸混合液(体积比为 1:1:1)。同时以欧共体标准物质局 (BCR)对重金属的连续提取法<sup>[21]</sup>作为参照,即 0.5 g沉积物连续加入 20.0 ml 0.11 mol/L 乙酸 (pH 2.6),离心液提取可交换态与碳酸盐结合态重金属 (B1),20.0 ml 0.5 mol/L (pH 1.5)盐酸羟胺提取铁锰氧化物结合态重金属 (B2),25.0 ml of 1.0 mol/L 醋酸铵 (pH 2.0),加 30%过氧化氢消化,提取有机质结合态与硫化态重金属 (B3),残渣态为重金属总量减去以上三步提取的重金属之和。各个步骤温度为 22 °C,连续振荡 16 h,离心 (3000 r/min),评价低分子量有机酸对沉积物金属的生物有效性影响。作为提取剂的低分子量有机酸的浓度为 0.11 mol/L,是根据标准连续提取法第一步提取可交换态与碳酸盐结合态重金属时采用 0.11 mol/L 乙酸作为提取剂<sup>[21]</sup>。

### 1.2 数据统计分析

两个样地之间根系分泌低分子量有机酸显著性差异用 *T*检验,数据分析采用 SPSS软件进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积物的理化性质

红树林沉积物的质地对重金属的分布与红树植物的生长均有显著的影响<sup>[4]</sup>。不同样地沉积物的质地分析结果如表 1所示。样地<sub>1</sub>沉积物中,根际沉积物机械组成以砂粒为主,沙粒、粉粒、粘粒含量分别为 44.32%,39.26%和 16.42%,有机质含量与含水量均低于泥质滩涂,非根际沉积物性质与根际沉积物相似。而在样地<sub>2</sub>沉积物中,沉积物机械组成以粉粒、粘粒为主,两者含量超过 98%,根际沉积物有机质含量为非根际沉积物的 1.7倍(表 1)。

样地<sub>1</sub>根际沉积物中的 Cu、Pb、Cd、Zn四种重金属元素总量为 356.22 g·kg<sup>-1</sup>为砂质根际沉积物的 1.18倍。沉积物中 Cd含量在样地<sub>1</sub>与样地<sub>2</sub>差别不大,而非根际沉积物中 Cu含量样地<sub>1</sub>为样地<sub>2</sub>的 1.77倍,其原因可能是由于砂质沉积物靠近河口水产养殖排污区,走访发现养殖户多用 CuSO<sub>4</sub>消毒池塘,造成养殖污水所携带的高 Cu离子污染所致。此外沉积物的粒径分布、有机质含量差异导致沉积物中重金属总量的差异。Chapman和 Wang的研究表明:随着沉积物粒径下降沉积物中重金属含量升高<sup>[22]</sup>。样地<sub>1</sub>沉积物粉粒、

粘粒与有机质含量均大于样地 ,这可能也导致了样地 重金属含量大于样地 (表 1)。

表 1 两个样地沉积物物化性质  
Table 1 Sediment physical and chemical characteristics in two sites

样地 Site	样地 Site	沙质 Sandy	样地 Site	泥质 Muddy
	根际沉积物 Rhizosediment	非根际沉积物 Sediment	根际沉积物 Rhizosediment	非根际沉积物 Sediment
pH	6.61 ±0.38a	6.84 ±0.34a	6.75 ±0.33a	6.96 ±0.40a
有机质 Organic matter(%)	5.91 ±0.47b	5.67 ±0.32b	8.77 ±0.37a	8.25 ±0.42a
砂粒 Sand(%)	44.32 ±3.55a	44.05 ±3.96a	0.96 ±0.08c	1.44 ±0.11b
粉粒 Silt(%)	39.26 ±4.32b	38.84 ±3.11b	74.84 ±8.23a	79.25 ±9.51a
粘粒 Clay(%)	16.42 ±1.14b	17.11 ±1.37ab	24.20 ±1.01a	19.32 ±1.36a
盐度 Salt(%)	17.84 ±0.91a	17.23 ±0.82a	19.83 ±1.03a	19.75 ±1.05a
含水量 Water content(%)	47.56 ±4.07b	47.02 ±3.67b	52.68 ±3.55a	52.89 ±4.21a
Cu(mg kg <sup>-1</sup> )	67.32 ±10.08a	61.24 ±9.79a	39.86 ±3.59b	34.66 ±2.83b
Pb(mg kg <sup>-1</sup> )	47.53 ±5.71c	44.02 ±3.52c	69.47 ±4.89a	52.56 ±4.71b
Cd(mg kg <sup>-1</sup> )	0.86 ±0.08b	0.78 ±0.06b	1.48 ±0.11a	1.25 ±0.12a
Zn(mg kg <sup>-1</sup> )	186.86 ±28.02a	162.28 ±19.47a	245.41 ±15.5b	226.58 ±18.3b

同一行中不同字母的数值显示两者有显著性差异,  $P < 0.05$  Significant differences ( $P < 0.05$ ) on the same line column are labeled with different letters

2.2 秋茄根系分泌低分子量有机酸

对生长于不同质地沉积物的秋茄根系分泌物检测表明:在 10种待测低分子量有机酸中,有 5种被检测出(图 1)。甲酸,丁酸,苹果酸,柠檬酸,乳酸。总体上生长在泥质(样地 )沉积物中秋茄根系分泌低分子量有机酸总量为  $19.96 \mu\text{mol g}^{-1} \text{DW root}$ 大于生长于砂质滩涂(样地 )秋茄( $18.65 \mu\text{mol g}^{-1} \text{DW root}$ ),但样地秋茄根系分泌苹果酸,柠檬酸浓度分别为样地 的 2.05与 1.59倍。图 1中低分子量有机酸的误差线比较大,这由于植物根系分泌物与其生境以及生理状态有关,虽然在野外采集秋茄幼苗时尽量做到大小一致,但不能保证其苗龄与生理状态完全一致,导致其根系分泌低分子量有机酸的能力有所差异。此外,尽管两个样地沉积物盐度相近(表 1),但用蒸馏水收集秋茄根系分泌物时,可能造成根系离子平衡被破坏,影响根系分泌,造成根系分泌物量可能比实际的多。但统计分析表明生长在样地 秋茄分泌苹果酸,柠檬酸和乳酸,与生长于样地 中的分别存在显著差异(图 1)。这表明不同沉积物的结构直接影响了秋茄根系的分泌。已有的研

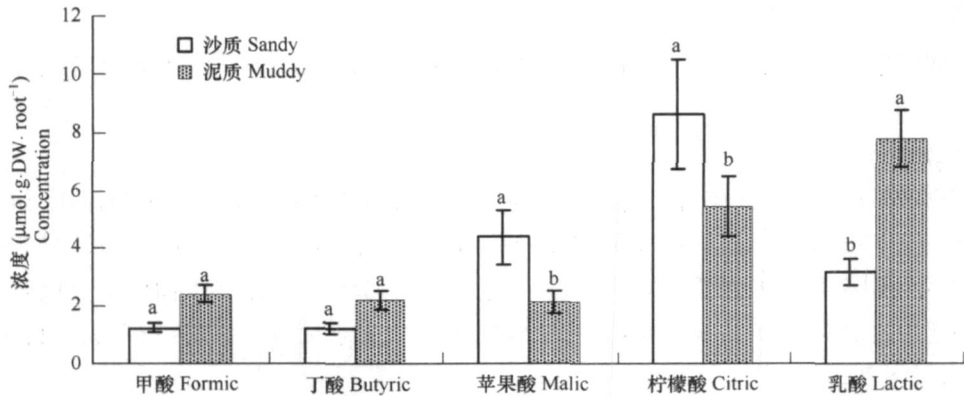


图 1 两个样地中秋茄根系分泌低分子量有机酸

Fig 1 LMWOAs exudation by *K. candel* roots in two sites

同一列中不同字母的数值显示两者有显著性差异,  $P < 0.05$  Significant differences ( $P < 0.05$ ) on the same column are labeled with different letters

究证明了植物通过促进根系分泌柠檬酸、苹果酸来缓解营养胁迫或金属解毒<sup>[23]</sup>,砂质沉积物在退潮时保持水分和营养能力低于泥质沉积物。因此推测生长在砂质沉积物秋茄可能通过大量分泌苹果酸、柠檬酸缓解营养胁迫。Virginie等的研究玉米根系受到机械对根系分泌物影响研究表明,机械阻碍刺激根系分泌<sup>[24]</sup>,因此沉积物结构的不同也导致秋茄根系生长受到的机械阻碍程度不同,这可能也导致根系分泌低分子量有机酸的差异。泥质滩涂上生长的秋茄根系分泌的乳酸显著大于沙质(图1),其原因可能是泥质沉积物的通气状况较差,缺氧时,根系无氧呼吸会产生较多的乳酸,植物为减轻其对细胞质的毒害而从根部分泌出来<sup>[25]</sup>,这也导致生长在泥质(样地 )沉积物中秋茄根系分泌低分子量大于砂质(样地 )滩涂。

2 3 根际沉积物与非根际沉积物中重金属的形态

有关沉积物中重金属污染物的总量与生物累积量关系的研究表明,沉积物中重金属污染物的总量并不能充分指示污染物对生物的危害性。虽然有关如何评估沉积物中重金属污染物的生物可利用性目前尚不统一,不同学者提出了不同的方法,但许多学者认为:重金属中能被生物吸收、利用的部分在很大程度上取决于重金属污染物在沉积物中存在的化学、物理形态<sup>[12,26]</sup>。以土壤中重金属不同形态对植物的危害程度比重金属总量评价重金属对植物危害更为确切<sup>[27]</sup>。近年来研究也表明,土壤中可交换态重金属对植物根系吸收产生重要的影响<sup>[28]</sup>。

表2体现了两个样地根际与非根际沉积物中Zn,Cu,Pb,Cd的各种形态即可交换态与碳酸盐结合态重金属(B1),铁锰氧化物结合态重金属(B2),有机质结合态与硫化态重金属(B3),以及残渣态重金属(Residue)分布。

表 2 沉积物中 Cu, Zn, Pb, Cd 的形态组成  
Table 2 Speciation of Cu, Zn, Pb and Cd in mangrove sediments

重金属 Metals	形态 Species	样地 Site 沙质 Sandy		样地 Site 泥质 Muddy	
		根际沉积物 Rhizosediment	非根际沉积物 Sediment	根际沉积物 Rhizosediment	非根际沉积物 Sediment
Cu	B1	15.69 ±1.72 a	11.43 ±1.14a	6.86 ±0.42b	5.63 ±0.46b
	B2	30.14 ±2.41 a	32.42 ±3.41a	15.62 ±1.28b	16.45 ±0.98b
	B3	15.11 ±1.06a	9.87 ±0.88b	10.42 ±0.40ab	5.71 ±0.34c
	Residue	12.07 ±1.32a	10.41 ±1.12a	6.77 ±0.41b	6.02 ±0.37b
Zn	B1	34.46 ±2.66bc	26.62 ±1.48c	48.61 ±4.23a	34.48 ±2.19b
	B2	70.62 ±5.64b	71.43 ±5.31c	90.42 ±6.52a	92.26 ±6.49a
	B3	42.29 ±3.87b	30.95 ±2.98bc	57.21 ±3.12a	50.69 ±3.06a
	Residue	40.15 ±3.22b	34.13 ±3.05c	50.68 ±3.06a	48.12 ±2.93a
Pb	B1	2.24 ±0.14b	1.96 ±0.11b	5.42 ±0.19a	2.36 ±0.16b
	B2	30.86 ±2.08b	31.32 ±0.86b	42.25 ±2.96a	41.74 ±2.24b
	B3	4.67 ±0.16a	2.38 ±0.15b	6.94 ±0.24a	3.11 ±0.18a
	Residue	8.81 ±0.52b	7.86 ±0.42b	12.99 ±0.72a	10.24 ±0.61ab
Cd	B1	0.18 ±0.014ab	0.14 ±0.011b	0.36 ±0.017a	0.21 ±0.008b
	B2	0.31 ±0.022b	0.32 ±0.022b	0.51 ±0.036a	0.52 ±0.032a
	B3	0.29 ±0.020b	0.25 ±0.013b	0.48 ±0.029a	0.39 ±0.022a
	Residue	0.08 ±0.0007b	0.07 ±0.002b	0.14 ±0.009a	0.16 ±0.013a

同一行中不同字母的数值显示两者有显著性差异,  $P < 0.05$  Significant differences ( $P < 0.05$ ) on the same line column are labeled with different letters

由表2可以看出,两样地中根际沉积物的可交换态与碳酸盐结合态重金属含量均大于非根际沉积物,而非根际沉积物中的铁锰氧化物结合态重金属则高于根际。沉积物中可交换态与碳酸盐结合态重金属含量占重金属总量分别为:Pb 4%~5%,Cu 16%~21%,Zn 15%~19%,Cd 16%~20%(表2)。除Cd外,两样地根际沉积物可交换态与碳酸盐结合态重金属含量存在显著差异( $P < 0.05$ ),沉积物中重金属的主要赋存形态表

现为铁锰氧化物结合态。两样地中 Cu、Pb、Zn、Cd 铁锰氧化物结合态重金属含量分别占重金属总量的 39% ~ 51%, 62% ~ 73%, 35% ~ 44%, 33% ~ 41% (表 2)。根系分泌的有机酸具有的羧基能与重金属形成较稳定的螯合物, 明显地影响土壤对重金属的吸附, 对重金属的环境行为有深刻的影响<sup>[13]</sup>。根际沉积物中的铁锰氧化物结合态重金属含量比非根际沉积物低, 这可能是植物根系分泌的低分子量有机酸(如草酸、柠檬酸、苹果酸等)在根际区域通过络合方式结合铁锰氧化物, 能释放 Mn 与 Fe, 导致铁锰氧化物结合态重金属总量减少, 其他形态的重金属总量增加<sup>[7, 23]</sup>。沉积物中重金属的主要赋存形态表现为铁锰氧化物结合态(表 2), 这与其它学者报道的我国东部河口沉积物中重金属赋存形态研究结果相一致<sup>[29]</sup>。其原因一方面是由于铁锰氧化物是较好的重金属络合剂<sup>[30]</sup>, 易与重金属形成稳定的络合物。另一方面, 研究区红树林湿地地处亚热带北缘, 周边土壤由于强烈的风化作用, 脱硅富铝作用明显, 多为红壤、砖红壤或赤红壤, 富含铁锰氧化物, 而这些土壤往往通过水体及地表径流携带成为红树林沉积物的重要来源, 原有的与铁锰氧化物胶核络合的重金属就可能相伴沉积, 其它来源的重金属污染物也可能与其形成相对稳定的络合物。在亚热带高温、多雨的气候条件下, 强烈的化学风化作用使得大多数金属元素残渣态较少<sup>[29]</sup>。其原因一方面是由于铁锰氧化物是较好的重金属络合剂<sup>[30]</sup>。除了上述原因之外, 红树林沉积物中重金属形态特征与沉积物的特点密切相关, 近海沉积物的硫含量为  $1.30 \text{ g kg}^{-1}$ , 而红树林湿地沉积物中硫含量可达 0.20% 左右<sup>[31]</sup>, 红树林沉积物中含有丰富的有机质、较高含量的硫、还原性相对较强, 使得重金属元素更容易同硫结合, 形成溶解度很小的硫化物, 或者同有机物形成螯合物, 阻碍了重金属元素同铁锰氧化物的结合。

#### 2.4 低分子量有机酸对重金属溶解性的影响

图 2 体现了以不同低分子量有机酸作为提取剂对沉积物中 Cu、Pb、Cd、Zn 四种重金属可交换态与碳酸盐结合态的提取结果。由图 2 可知, 与 BCR 连续提取法中乙酸作为提取剂相比, 模拟的秋茄根系分泌低分子量有机酸对沉积物中重金属可交换态与碳酸盐结合态均表现出比乙酸更强的提取率, 差异显著 ( $P < 0.05$ )。这表明秋茄根系分泌的低分子量有机酸对重金属的生物有效性产生重要的影响。在模拟的 4 种低分子量酸中, 柠檬酸的对沉积物中交换态与碳酸盐结合态重金属提取率最大(提取率 18.7% ~ 35.2%), 其次为混合酸(15.9% ~ 26.2%)。除 Cd 外, 苹果酸与乳酸对红树林沉积物中 Cu、Pb、Zn 的可交换态与碳酸盐结合态提取率相近(图 2)。有机酸对根际沉积物可交换态与碳酸盐结合态重金属的提取率大于非根际沉积物(图 2), 这与 Wang 等<sup>[18]</sup>用 BCR 法测定小麦根际 Cr、Ni、Zn、Cu、Pb 和 Cd 形态研究结果一致。

沉积物中重金属形态的提取率取决于重金属的特性, 提取剂, 沉积物的物理化学性质以及植被状况。由于根际区域受植物根系的强烈影响, 植物的光合产物通过根系分泌在该区域富集使得根际有机质含量升高, 易与重金属形成螯合物。有机酸能够通过螯合作用而使土壤固态重金属释放出来, 增加其移动性<sup>[13]</sup>。Wasay 等发现柠檬酸盐和酒石酸盐能分别淋洗掉黏壤土中 90% 以上的 Hg 和 75% 左右的 Pb, 对于壤土, 柠檬酸盐淋洗 Cd 和 Pb 的效率分别达到 98% 和 89%, 在砂壤土上亦有非常显著的效果<sup>[32]</sup>。此外根系分泌的有机酸使根际该区域 pH 值降低, 导致根际沉积物中重金属溶解性增大<sup>[33]</sup>。由于本试验通过模拟低分子量有机酸作为提取剂, 因此其 pH 值与现实根际环境并不相同, 本试验中所加有机酸的含量远高于实际根际土壤溶液中的含量。有机酸浓度的增大, 其离解造成土壤溶液 pH 的下降, 使土壤表面的 Cu、Pb、Zn、Cd 被  $\text{H}^+$  所置换下来, 造成实测值增大。对于不同 pH 环境下不同提取剂对重金属生物有效性的影响, 以及根际环境(尤其是根际土壤间隙水中)复杂的有机化合物共同作用下对重金属生物有效性的影响等方面将有待于进一步研究。

#### 3 小结

秋茄林地沉积物中重金属含量分布规律为: 根际沉积物 > 非根际沉积物。秋茄幼苗根系分泌的低分子量主要为甲酸、丁酸、柠檬酸、苹果酸和乳酸, 泥质滩涂与砂质滩涂中的秋茄幼苗根系分泌的柠檬酸、苹果酸和乳酸含量均存在显著性差异 ( $P < 0.05$ )。沉积物中重金属的赋存形态主要铁锰氧化物结合态重金属为主, 非根际沉积物中的铁锰氧化物结合态重金属含量 > 根际沉积物, 根际沉积物的可交换态与碳酸盐结合态重金属含量 > 非根际沉积物。秋茄根系分泌低分子量有机酸, 特别是柠檬酸对促进了重金属的溶解, 秋茄通过根

系分泌的低分子量有机酸改变重金属的形态,影响重金属的生物有效性。

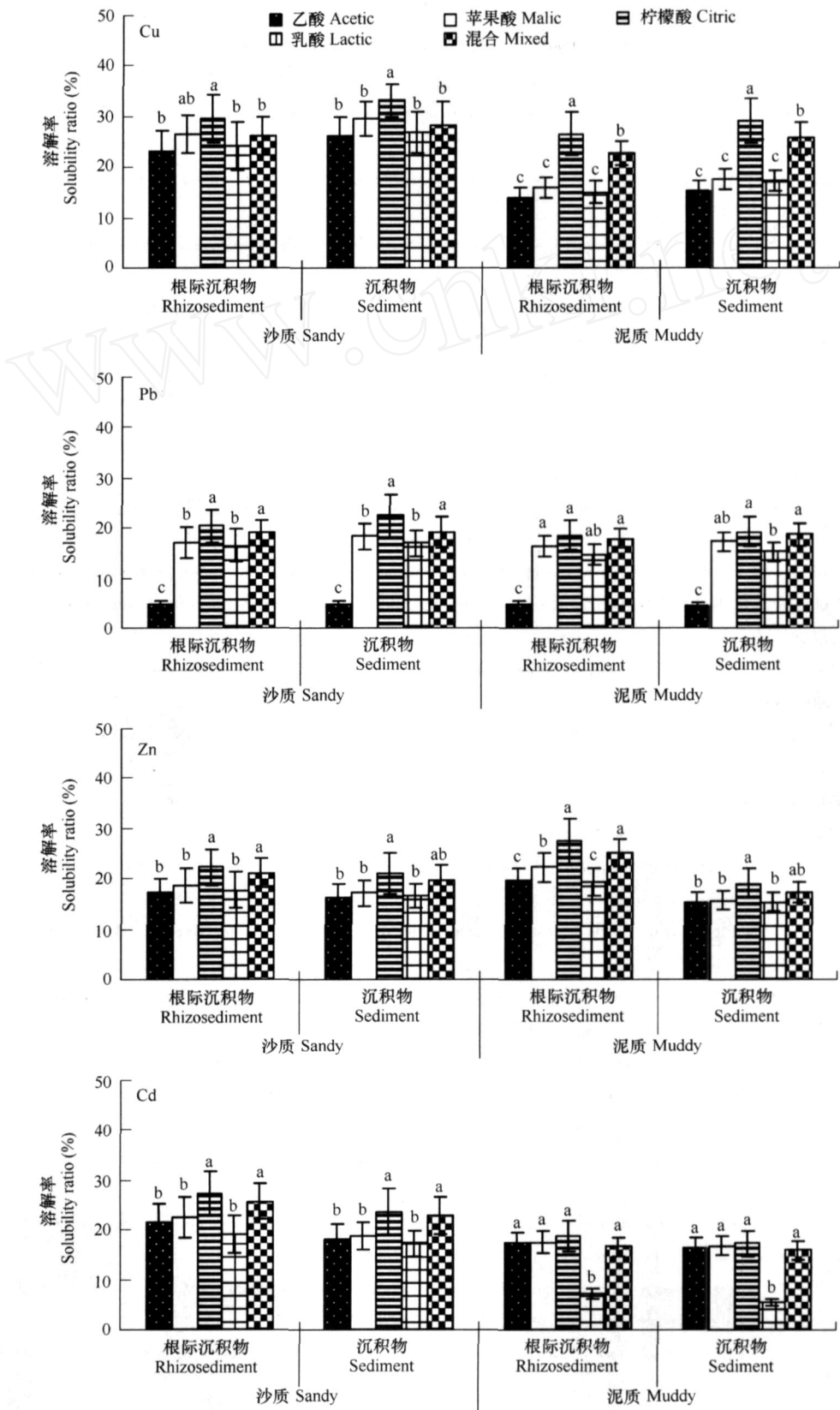


图 2 不同低分子量有机酸作为提取剂对两样地沉积物中重金属溶解性影响

Fig 2 Influence of heavy metal solubilised by different extractants from the two studied sites

## References:

- [ 1 ] Lin P. Mangrove research papers ( ) (1997-1999). Xiamen: Xiamen University Press, 2000.
- [ 2 ] Harbison P. Mangrove muds: a sink and a source for trace metals. *Mar Pollut Bull*, 1986, 17: 246-250.
- [ 3 ] Tam N F Y, Wong Y S. Retention and distribution of heavy metals in mangrove soils receiving wastewater. *Environ Pollut*, 1996, 94: 283-291.
- [ 4 ] Marchand C, Lallier-Vergès E, Baltzer F, *et al*. Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. *Mar Chem*, 2006, 98: 1-17.
- [ 5 ] Jingchun L, Chongling Y, Macnair M R. Distribution and Speciation of Some Metals in Mangrove Sediments from Jiulong River Estuary, People's Republic of China. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2006, 76: 815-822.
- [ 6 ] Clark M W, McConchie D, Saenger P. Hydrological controls on copper, cadmium, lead and zinc concentrations in an anthropogenically polluted mangrove ecosystem Wynnnum, Brisbane, J. *Coastal Research*, 1997, 13: 1050-1058.
- [ 7 ] Jones D L, Darrah P R, Kochian L V. Critical evaluation of organic acid mediated iron dissolution in the rhizosphere and its potential role in iron uptake. *Plant Soil*, 1996, 180: 57-66.
- [ 8 ] Schmidt U. Enhancing phytoextraction: the effect of chemical soil manipulation on mobility, plant accumulation, and leaching of heavy metals. *J. Environ Qual*, 2003, 32, 1939-1954.
- [ 9 ] Lin Q, Chen Y X, Chen H M, *et al*. Study on chemical behavior of root exudates with heavy metals. *Plant Nutr Fert Sci*, 2003, 9 (4): 425-431.
- [ 10 ] Jones D L, Dennis P G, Owen A G, *et al*. Organic acid behavior in soils: misconceptions and knowledge gaps. *Plant Soil*, 2003, 248: 31-41.
- [ 11 ] Sandnes A, Eldhuseth T D, Wollebæk G. Organic acids in root exudates and soil solution of Norway spruce and silver birch. *Soil Biol Biochem*, 2005, 37, 259-269.
- [ 12 ] Wang Z W, Shan X Q, Zhang S Z. Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rhizosphere and bulk soils. *Chemosphere*, 2002, 46: 1163-1171.
- [ 13 ] Krishnamurti G S R, Cielski G, Huang P M. Kinetics of cadmium release from soils as influenced by organic acids: Implication in cadmium availability. *J. Environ Qual*, 1997, 26: 271-277.
- [ 14 ] Grams G, Voigt, K D, Bergmann H. Plant availability and leaching of (heavy) metals from ammonium-, calcium-, carbohydrate-, and citric acid-treated uranium mine dump soil. *J. Plant Nutr Soil Sci*, 2004, 167, 417-427.
- [ 15 ] Riley D, Barber S A. Bicarbonate accumulation and pH changes at the soybean root-soil interface. *Soil Sci Soc Am. Proc*, 1969, 33: 905-908.
- [ 16 ] Chen X Y, Zeng B Q, Chen L H. Heavy metals contents in sediments, mangroves and bivalves from Ting Kok, Hong Kong. *China Environmental Science*, 2003, 23 (5): 480-484.
- [ 17 ] Fan T W M, Lane A N, Pedler J. Comprehensive analysis of organic ligands in whole root exudates using Nuclear Magnetic Resonance and Gas Chromatography Mass Spectroscopy. *Analyt Biochem*, 1997, 251: 57-68.
- [ 18 ] Lu R K. *Analysis Methods of Soil Agricultural Chemistry*. Beijing: Chinese Agriculture and Technology Press, 1999.
- [ 19 ] Badarudeen A, Damodaran K T, Sajan, K. Texture and geochemistry of the sediments of a tropical mangrove ecosystem, southwest coast of India. *Environ Geol*, 1996, 27: 164-169.
- [ 20 ] Cawthray G R. An improved reversed-phase liquid chromatographic method for the analysis of low-molecular mass organic acids in plant root exudates. *J. Chromatogr A*, 2003, 1011: 233-240.
- [ 21 ] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of the new sediment and soil reference materials. *J. Environ Monitor*, 1999, 1: 57-61.
- [ 22 ] Chapman P M, Wang F. Assessing sediment contamination in estuaries. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, 20: 3-22.
- [ 23 ] Jones D L. Organic acids in the rhizosphere: a critical review. *Plant Soil*, 1998, 205: 25-44.
- [ 24 ] Virginie G R, Sylvain P, Amand G. Influence of plant morphology on root exudation of maize subjected to mechanical impedance in hydroponic conditions. *Plant Soil*, 1998, 201: 231-239.
- [ 25 ] Ryan P R, Delhaize E, Jones D L. Function and mechanism of organic anion exudation from plant roots. *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol*, 2001, 52: 527-560.
- [ 26 ] Elliott H A, Herzig L M. Oxalate extraction of Pb and Zn from polluted soils: solubility limitations. *J. Soil Contam*, 1999, 8, 105-116.
- [ 27 ] Jens B, Anneliese W, Karin P. Heavy metal toxicity and bioavailability of dissolved nutrients to a bacterivorous flagellate are linked to suspended



- particle physical properties. *Aquat. Toxicol.*, 2005, 71 (3): 249-259.
- [28] McGrath S P, Shen Z G, Zhao F J. Heavy metal uptake and chemical changes in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi ochroleucum* grown in contaminated soils. *Plant Soil*, 1997, 188: 153-159.
- [29] Chen J S, Wang F Y, Li X D. Geographical variations of trace elements in sediments of the major rivers in eastern China. *Environ. Geol.*, 2000, 39 (12): 1334-1340.
- [30] Gambrell R P. Trace and toxic metals in wetlands-A review, *J. Environ. Qual.*, 1994, 23: 883-891.
- [31] Gong Z T, Zhang X P. Mangrove and Acid sulphate soils in China. *Acta Pedologica Sinica*, 1994, 31 (1): 86-94.
- [32] Wasay S A, Barrington S, Tokunaga S. Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: Soil flushing in columns. *Water Air Soil Pollut.*, 2001, 127: 301-314.
- [33] Dakora F D, Phillips D A. Root exudates as mediators of mineral acquisition in low nutrient environments. *Plant Soil*, 2002, 24 (5): 35-47.

#### 参考文献:

- [1] 林鹏. 红树林研究论文集 (1997~1999年). 厦门: 厦门大学出版社, 2000.
- [8] 王文卿, 郑文教, 林鹏. 九龙江口红树植物叶片重金属元素含量及动态. 台湾海峡, 1997, 16 (2): 233~238.
- [9] 林琦, 陈英旭, 陈怀满, 郑春荣. 根系分泌物与重金属的化学行为研究. 植物营养与肥料学报, 2003, 9 (4): 425~431.
- [16] 陈小勇, 曾宝强, 陈利华. 香港汀角红树植物沉积物及双壳类动物重金属含量. 中国环境科学, 2003, 23 (5): 480~484.
- [18] 鲁如坤著. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.
- [31] 龚子同, 张效朴. 中国的红树林与酸性硫酸盐土. 土壤学报, 1994, 31 (1): 86~94.